

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-330090

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 3/32				
A 6 1 K 7/075		8615-4C		
7/50		9164-4C		

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平5-141484	(71)出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日	平成5年(1993)5月20日	(72)発明者	三田村 譲嗣 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72)発明者	大沼 克典 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

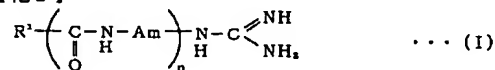
(54)【発明の名称】 洗浄剤組成物

(57)【要約】

【目的】 手肌や毛髪に対するマイルド性、起泡力、すすぎ時のなめらかさ等に優れた洗浄剤組成物を提供する。

【構成】 -COO⁻基、-OSO₃⁻基、-SO₃⁻基、-PO₄²⁻基、または-PO₄⁻基等のアニオン性官能基を有する界面活性剤と、下記一般式(I)(化1)で示される分子内にアミド基を有するグアニジン誘導体及びそれらの塩から選ばれる1種又は2種以上を有効成分とすることを特徴とする洗浄剤組成物。

【化1】



(式中、R¹：炭素数1～22の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基

A：炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルケニレン基

m：0又は1

n：1～5の整数

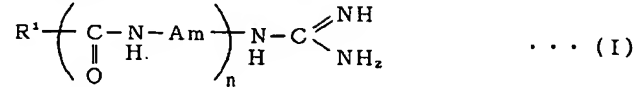
但し、nが2以上の場合、複数のA及びmは互いに異なっていてもよい。)

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $-\text{COO}^-$ 基、 $-\text{OSO}_3^-$ 基、 $-\text{SO}_3^-$ 基、 $-\text{PO}_4^{2-}$ 基または $-\text{PO}_4^-$ 基等のアニオン性官能基を有する界面活性剤と、下記一般式 (I) (化1) で*



(式中、 R^1 ：炭素数1～22の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基

A：炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルケニレン基

m：0又は1

n：1～5の整数

但し、nが2以上の場合、複数のA及びmは互いに異なっているいてもよい。)

【請求項2】 前記界面活性剤がアニオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項1記載の洗浄剤組成物。

【請求項3】 前記界面活性剤が両性界面活性剤であることを特徴とする請求項1記載の洗浄剤組成物。

【請求項4】 請求項2および3に記載の界面活性剤を併用することを特徴とする請求項1記載の洗浄剤組成物。

【請求項5】 下記一般式 (I I) (化2) で示されるノニオン界面活性剤を0.5乃至40重量%を追加的に含有させることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の洗浄剤組成物。



(式中、 R^2 ：炭素数6～22の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基

R^3 ：炭素数2～4のアルキレン基

R^4 ：炭素数1～4のアルキル基

P：OR³の平均付加モル数を示し、5～20の整数)

【請求項6】 アルキルアミノオキサイド誘導体を0.1乃至10重量%を追加的に含有させることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の洗浄剤組成物。

【請求項7】 平均粒径0.5μm以下の高分子ラテックス0.01乃至10重量%を追加的に含むことを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の洗浄剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、洗浄剤組成物中に於てカチオン-アニオン複合体を良好に発生させることにより、手肌や毛髪に対するマイルド性を優れたものとした洗浄剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 台所洗剤、住居用洗剤に於ては洗浄性が重要である一方で、洗浄時に手などの肌に触れることが※50

* 示される分子内にアミド基を有するグアニジン誘導体及びそれらの塩から選ばれる1種又は2種以上を有効成分とすることを特徴とする洗浄剤組成物。

【化1】

※避けられないため、従来から洗浄力に優れ、かつ手肌にマイルドな洗浄剤の開発が検討されている。また、ボディシャンプー等の皮膚洗浄剤に於ては、近年特にアレルギー体質者等の増加により、このマイルド化は高いレベルを望まれている。ヘアケアに於ても毛髪のダメージ防止の観点から、消費者は毛髪洗浄剤がマイルドであることは前提であると認知しているといっても過言ではない。

【0003】 このような状況に於て、糖誘導体など新規な活性剤が色々と検討、開発されている。一方、爾来、アニオン、両性界面活性剤とカチオン活性剤を併用し、複合体を形成させることにより、毛髪や肌への吸着性が向上し、コンディショニング効果が発現することが言われており、新規界面活性剤に頼らなくても、従来の界面活性剤を用いた場合でも十分、マイルド効果が得られることが判っていた。この複合体形成のために、洗浄剤にカチオン界面活性剤を配合する試みがなされており、マイルド効果が得られることは判っていたが、この複合体の形成が不十分であり、効果もやはり不十分であるばかりか、洗浄剤組成物中にカチオン界面活性剤が単独で存在してしまうため、洗浄力や起泡能を劣化させてしまうという欠点が生じ、ひどい場合は分離を起こしてしまう傾向があった。

【0004】 これは、複合体形成に用いているカチオン界面活性剤が4級アンモニウムタイプであったためである。つまり、4級アンモニウム塩は、複合体の形成力となる静電引力を誘起させるための陽電荷に荷電した窒素原子が長鎖及び短鎖のアルキル基やアルケニル基で覆われているため、アニオン、両性界面活性剤のアニオン部との間に生ずる静電引力が弱く、複合体を形成するに十分な力が生じ得ない場合もあった。

【0005】

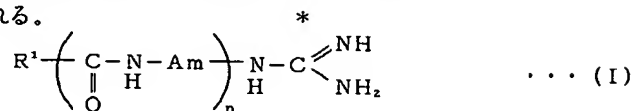
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、洗浄剤組成物中に於て、カチオン-アニオン複合体を良好に発生させることにより、手肌や毛髪に対するマイルド性を優れたものとした洗浄剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、 $-\text{COO}^-$ 基、 $-\text{OSO}_3^-$ 基、 $-\text{SO}_3^-$ 基、 $-\text{PO}_4^{2-}$ 基または $-\text{PO}_4^-$ 基等のアニオン性官能基を有する界面活性剤と、下記一般式 (I) (化1) で示される分子内にアミド基を有するグアニジン誘導体及びそれらの塩から選ば

れる1種又は2種以上を有効成分とすることを特徴とする洗浄剤組成物が提供される。

*【化1】



(式中、R¹：炭素数1～22の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基

A：炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルケニレン基

m：0又は1

n：1～5の整数

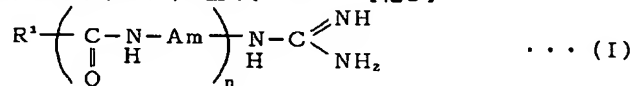
但し、nが2以上の場合、複数のA及びmは互いに異なっている。）

【0007】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、前記一般式(I)で示される分子内にアミド基を有するグアニジン誘導体及びそれらの塩から選ばれる1種又は2種以上を洗浄剤組成物中に配合することにより、複合体が良好に形成され、そのため手肌や毛髪に対し優れたコンディショニング性を示し、優れたマイルド効果を発現することを見出した。即ち、モノ-N-置換グアニジン誘導体は、分子内に強塩基性基であるグアニジン基を有し、これはカルボキシ基や、ス※

※ルホン基等の共鳴型1価アニオン種と強固な双子性イオン体をつくり得る強固な静電引力と水素結合力を有するので、前記カチオン-アニオン複合体が極めて良好に生成する。さらに、このモノ-N-置換グアニジン誘導体の置換基中にアミド基を導入することにより、形成される複合体の水への親和性が改善され、不溶沈澱化を防ぎ得ると共に、なめらかな使用感を与えることができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】以下、本発明を更に詳述する。本発明洗浄剤組成物は、-COO⁻基、-OSO₃⁻基、-SO₃⁻基、-PO₄²⁻基または-PO₄⁻基等のアニオン性官能基を有する界面活性剤と、下記一般式(I)(化1)で示される分子内にアミド基を有するグアニジン誘導体やそれらの塩を有効成分とし或いは他にノニオン界面活性剤、アミノオキサイド誘導体等を含有されることにより、本発明の効果が増強されるものである。

【化1】



【0009】ここで、一般式(I)中の置換基R¹は、炭素数1～22、好ましくは11～19の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、例えばC₁₁H₂₃-、C₁₂H₂₅-、C₁₃H₂₇-、C₁₄H₂₉-、C₁₅H₃₁-、C₁₆H₃₃-、C₁₇H₃₅-、(C₈H₁₇)₂CH-、4-C₂H₅C₁₅H₃₀-などの基が好適である。また、基Aは、炭素数1～10、好ましくは2～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基又はアルケニレン基であり、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、イソプロピレン基、2-ペンテニル基、2-エチルブチレン基などが挙げられる。mは1又は0であり、nは1～5の整数である。

【0010】更に、一般式(I)で示されるグアニジン誘導体は、通常、塩の形で配合され、具体的には塩酸塩等の無機酸塩、グリコール酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、酸性アミノ酸塩等の有機酸塩などとして用いることができるが、水への溶解性等の点から無機酸塩とする場合は塩酸塩、有機酸塩とする場合はグリコール酸塩が望ましい。

【0011】この場合、一般式(I)で示されるグアニジン誘導体及びその塩は、1種を単独で配合しても、2種以上を併用してもよく、また、その配合量は別に制限されないが、全体の0.05～10%重量(以下は重量%である)、特に0.7～5%とすることが好まし★

★く、-COO⁻基、-OSO₃⁻基、-SO₃⁻基、-PO₄²⁻基または-PO₄⁻基等のアニオン性官能基を持つ界面活性剤配合量に対し30%を越えないことが好ましい。

【0012】配合量が0.05%未満では形成される複合体の量が少なすぎ、十分なマイルド効果が得られず、逆に10%を越えたり、-COO⁻基、-OSO₃⁻基、-SO₃⁻基、-PO₄²⁻基または-PO₄⁻基等のアニオン性官能基を持つ界面活性剤配合量に対し30%を越えるような場合は、洗浄剤としての起泡性が劣化したり、洗浄力が劣化したりする場合がある。

【0013】また、-COO⁻基、-OSO₃⁻基、-SO₃⁻基、-PO₄²⁻基、-PO₄⁻基等のアニオン性官能基を持つ界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤が用いられる。アニオン界面活性剤としては、具体的に以下のものが例示できるが、特にこの例に限られるものではない。

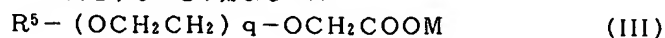
(1)カルボン酸塩系アニオン界面活性剤

・C₁₀～C₁₈の脂肪酸塩

・エステル部分の炭素数3～15のコハク酸モノアルキルエステル塩

【0014】・下記一般式(III)(化3)で示されるエーテルカルボン酸塩

【化3】



5

6

(式中、R⁵ : C₈~C₂₂のアルキル基またはアルケニル基

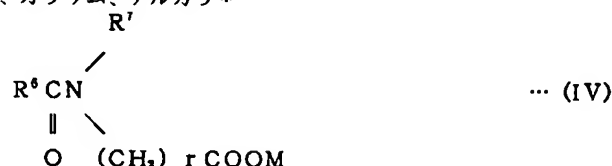
q : 1~20

M : 対イオンを表し、アンモニウムイオン、アルカノールアミンイオン、低級アルキルアミンイオン、塩基性アミノ酸の陽イオン、ナトリウム、カリウム、アルカリ*

*土類金属、または水素を示す。以下同じであり、Mが2個以上の場合には互いに独立する。)

【0015】・下記一般式(IV)(化4)で表わされるアシルアミノ酸塩

【化4】



(式中、R⁶ : C₈~C₁₈のアルキル基またはアルケニル基

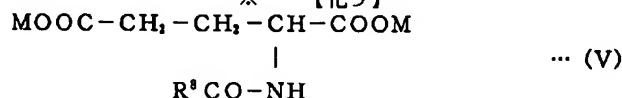
R⁷ : 水素またはメチル基

r : 1~3

*M : 対イオン)

【0016】・下記一般式(V)(化5)で表わされるN-アシルグルタミン酸またはその誘導体

【化5】



(式中、R⁸ : 平均炭素数9~17の非芳香族炭化水素基)

★アシル化ペプチド

20 【化6】

【0017】・下記一般式(VI)(化6)で表わされ ★



(式中、R⁹ : 炭素数6~24の非芳香族炭化水素基

R¹⁰, R¹¹ : コラーゲンタンパク質を形成する各種アミノ酸のアルキル基

s : 1~30の整数)

【0018】(2)硫酸エステル系アニオン界面活性剤・C₁₀~C₁₈のアルキル硫酸塩

・アルキル基またはアルケニル基の炭素数10~18のアルキル(またはアルケニル)ポリエチレンオキシド硫酸塩(エチレンオキシドの平均付加モル数p=2~7)

【0019】(3)スルホン酸系アニオン界面活性剤

・C₁₀~C₁₈のアルカンスルホン酸塩

・C₁₀~C₁₈のオレフィンスルホン酸塩

・アルキル基の炭素数がC₈~C₁₈のアルキルベンゼンスルホン酸塩

・脂肪酸残基の炭素数が8~20の脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩(α-スルホ脂肪酸低級アルキルエステル塩)

【0020】(4)リン酸エステル系アニオン界面活性剤

・C₁₀~C₁₈のモノ、又はジアルキルリン酸の塩、又は半中和物

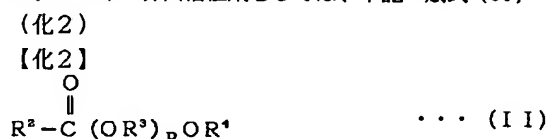
・C₁₀~C₁₈のモノ、又はジアルキル(又はアルケニル)ポリエチレンオキシドリリン酸塩、又は半中和物(エチレンオキシドの平均付加モル数P=2~7)

【0021】これらの塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン、塩基性アミノ酸塩等が用いられる。さらに、上記以外にアシルメチルタウリン塩、N-アシル-N-メチル

☆ル-β-アラニネートなどが挙げられる。これらアニオン活性剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組合わせて用いてもよい。その配合量は1乃至40%であり、好ましくは5乃至25%である。

【0022】また、両性界面活性剤としては、イミダゾリン型両性界面活性剤、アルキルベタイン型両性界面活性剤、スルホベタイン型両性界面活性剤、アミノカルボン酸塩型両性界面活性剤、アミドベタイン型両性界面活性剤などを挙げるができる。本発明は、これらの両性界面活性剤の1種を単独で使用してもよく、2種以上を組合わせて用いるようにしてもよい。その配合量は適宜選択されるが、通常組成物全体の1~40%、特に5~25%である。

【0023】さらに、本発明をより効果的にするため追加的に用いられる成分として、ノニオン界面活性剤、アミノオキサイド誘導体、高分子ラテックスが用いられる。ノニオン界面活性剤としては、下記一般式(II)



(式中、R² : 炭素数6~22の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基

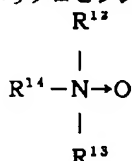
R³ : 炭素数2~4のアルキレン基

R⁴ : 炭素数1~4のアルキル基

P : OR³の平均付加モル数を示し、5~20の整数)で示されるポリアルキレンオキシド誘導体が用いられ

る。

【0024】具体例としては、ポリエチレンオキシド (P=12) ラウリン酸メチル、ポリプロピレンオキシド (P=15) ラウリン酸メチル、ポリエチレンオキシド (P=20) ミリスチン酸エチル、ポリエチレンオキシド (P=20) ベヘン酸メチル、ポリプロピレンオキシド (P=12) ミリスチン酸ブチル、ポリプロピレン*



(式中、 R^{12} 、 R^{13} ：炭素数1～5の直鎖状又は分岐状のアルキル基、ヒドロキシアルキル基

R^{14} ：炭素数8～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基)

アミノオキシド誘導体は、洗浄剤組成物中に0.1～1.0%、好ましくは2.0～5.5%配合される。

【0026】さらに、高分子ラテックスは、例えばエチレン、プロピレン、ブテン等のエチレン系不飽和モノマー：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニルモノマー：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステルモノマー：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアンモノマー：アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のアクリル酸系モノマー等を出発原料とした高分子であり、これらのモノマーは単独でも又2種以上を併用して用いてもよい。また、高分子ラテックスの平均粒径が0.5 μ mを越えた場合は洗浄剤配合系の安定性に劣るため、平均粒径は0.5 μ m以下が好ましく、さらに好ましくは0.2 μ m以下であり、その配合量は、0.01～1.0%であり、好ましくは0.1～5%である。

【0027】本発明の洗浄剤組成物には、必要に応じ前記界面活性剤に加えて、他のノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を配合することもでき、また常用成分、例えばアルカノールアミド等の増泡剤、高級脂肪酸グリコールエステル、高分子エマルジョン等の乳濁剤、ジメチルシリコン、アミノ変性シリコン等のシリコン誘導体、エチルアルコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等のヒドロトロープ、油脂、高級アルコールエステル類、ラノリン誘導

*オキシド (P=7) ステアリン酸メチル、ポリエチレンオキシド (P=7) ラウリン酸イソプロピル等が挙げられる。

【0025】アミノオキサライド誘導体としては、下記一般式 (VII) (化7) で表わされるものが好適に使用できる。

【化7】

(VII)

※体、プロテイン誘導体、スクアラン、カチオン化セルロース等のエモリエント、セルロース誘導体、PVA、カーボポール、PVP、食塩等の増粘剤、安息香酸、安息香酸エステル、ソルビン酸等の防腐剤、EDTA、NTA、クエン酸等の金属封鎖剤、リン酸ナトリウム等のpH調整剤、さらに紫外線吸収剤、フケとり剤、色素、香料、酸化防止剤、動植物抽出液、真珠光沢付与剤などの1種又は2種以上を配合できる。なお、その配合量は特に制限されず、通常量とすることができる。本発明の洗浄剤組成物は、上述した成分を用いて通常の方法によりクリーム状、液状、泡状等、適宜な形態に調製できる。

【0028】本発明の洗浄剤組成物は、その組成物中にアニオン-カチオン複合体を含有するため、手肌や毛髪を洗浄したり、食器等を洗浄する際、この複合体が手肌や毛髪に対し、バリアーの如き膜を形成し、洗浄成分による直接的な作用による所謂「あれ」を防止することができるものである。この効果はすすいでいるときのなめらかさ、ぬるつきのなさ等として認知される。

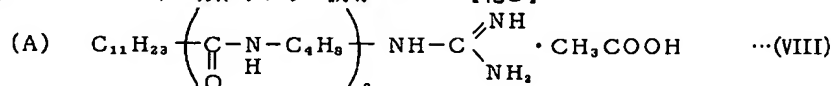
【0029】

【実施例】次に実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。尚、表中の洗浄剤組成物の各成分の配合量は重量部である。

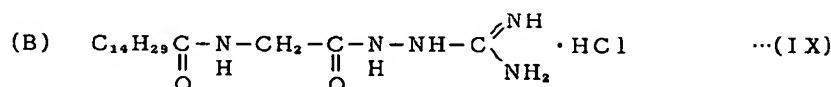
実施例1～7、比較例1～3

表1に示す組成の液体洗浄剤組成物を調整し、マイルド性、起泡力を下記方法で評価した結果を表1に併記する。尚、表1中、液体洗浄剤組成物のグアニジン誘導体 (A)、(B) は、それぞれ、前記一般式 (I) で表わされるグアニジン誘導体の一種であり、下記構造式 (VI) (化8)、(IX) (化9) のものである。

【化8】



【化9】



【0030】〔マイルド性の評価〕組成物の5%水溶液★50★に手を浸し、マイルド感 (手肌に対するぬるつきのな

さ)を下記基準により官能評価した。

(評点) 1:著しくぬるつく

3:ぬるつく

5:ぬるつきがない

【0031】〔起泡力の評価〕組成物0.15%を含む水溶液を調製し、その3リットルを直径30cm、深さ12cmのバットに入れ、液温25℃において、空気を含んだスポンジを液中で圧縮する操作を10回繰り返して泡立てたのち、1枚当たり0.5gのバターを塗布した皿の表面を10回、裏面を5回ずつスポンジで擦り洗いし、泡高が3mmになるまでに洗える皿の枚数を起泡*

*力とした。

【0032】表1から分るように、従来の4級塩の場合や、グアニジン誘導体を配合しない場合はマイルド効果であるぬるつきの防止効果が十分発現できないことがわかる。また、グアニジン誘導体の配合量が、0.05%に満たないものや、アニオン活性剤の配合量の30%を越えたものは、本発明の効果が得られないことがわかる。

【0033】

【表1】

実施例	比較例	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
4-グアニジンプロピルチオカナンミド・グリコール酸塩		5	3	3							
2-グアニジンエチルオクタデカナミド・塩酸塩			2	2	5			2			
グアニジン誘導体(A)						5	2	3			
グアニジン誘導体(B)											
塩化ステアラルトリメチルアンモニウム									5	10	
C ₁₂ 脂肪酸メチルβ-アラニンNa※1		25								40	
C ₁₂ AES-Na (p=3) ※2			25			25		25			25
C ₁₂ α-6PMe-Na※3				25							
C ₁₀ α-SFEL-Na※4					25			25			
C ₁₂ アルキルフォスフェイト-2TEA						25					
グリセリン								3			
エタノール								7			
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド								5			
安息香酸Na								3			
香料								0.4			
水								バランス			
ぬるつきのなさ		5	5	5	5	5	5	5	3		1
起泡力(枚)		15	15	16	15	15	15	15	6	8	17

※1: N-メチル-N-ラウリル-N-β-アラニン塩酸ナトリウム
 ※2: ポリオキシエチレン(p=3)ラウリル硫酸ナトリウム
 ※3: 脂肪族炭素の炭素数が12のα-スルホ脂肪族メチルエーテルナトリウム
 ※4: 脂肪族炭素の炭素数が10のα-スルホ脂肪族メチルエーテルナトリウム

【0034】実施例8~14、比較例4~6

※のなめらかさ、起泡力を下記方法で評価した結果を表2

表2に示す組成の液体洗浄剤組成物を調製し、すすぎ時※50に併記する。尚、表2中、液体洗浄剤組成物のグアニジ

ン誘導体(A)、(B)は、表1中に記載したグアニジン誘導体(A)、(B)と同じ成分である。

〔すすぎ時のなめらかさの評価〕組成物の5%水溶液に手を5分間浸した後、流水ですすぎ、このときのなめらかさを以下の基準に基づいて官能により評価した。評点は5名のパネラーの平均値をとった。

1. なめらかさが感じられない。
3. どちらともいえない。
5. なめらかである。

* 7. 非常になめらかである。

【0035】表2からわかるように、従来の4級塩の場合や、グアニジン誘導体を配合しない場合は、すすぎ時のなめらかさが不十分であることが判る。またグアニジン誘導体の配合量が、1%に満たないものや、両性界面活性剤の配合量の30%を越えたものは、本発明の効果が得られないことが判る。

【0036】

【表2】

実施例	比較例	8	9	10	11	12	13	14	4	5	6
4-グアニジンプロピルデカノアミド・グリコール酸塩		5	2	3			2				
2-グアニジンエチルテトラデカナミド・塩酸塩			3	2	5			3			
グアニジン誘導体(A)						5		2			
グアニジン誘導体(B)							3				
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム									5	15	
C13アミドプロピルベタイン※5		25				25	25		25	50	25
C12アルキルベタイン※6			25								
C18イミダゾリニウムベタイン※7				25							
C12ジアミノエチルグリシン-Na※8					25			26			
エタノール						10					
ウリリン酸ジエタノールアミド						10					
安息香酸Na						3					
香料						0.4					
水						バランス					
すすぎ時のなめらかさ		5	5	5	5	5	5	5	3	1	1
洗浄力		12	12	12	12	12	12	12	5	6	12

※5：ラウリル酸アミドプロピルベタイン
 ※6：ラウリルジメチルベタイン
 ※7：ラウリルイミダゾリニウムベタイン
 ※8：ラウリルジアミノエチルグリシンナトリウム

【0037】実施例15～26、比較例7、8

表3に示す組成の液体洗浄剤組成物を調整し、すすぎ時のなめらかさ、ぬるつきのなさ、しっとり感、リーナッツ洗浄力を評価し、結果を併記する。尚、表3中、液体洗浄剤組成物のグアニジン誘導体(A)、(B)は、表※50

※1中に記載したグアニジン誘導体(A)、(B)と同じ成分である。しっとり感、リーナッツ洗浄力については、下記の方法にて評価した。

〔しっとり感の評価〕組成物の5%水溶液に手を5分間浸した後、流水ですすぎ、タオルで手を乾燥させたとき

(8)

特開平6-330090

13

14

のしっとり感を以下の基準に基づいて官能により評価した。評点は5名のパネラーの平均値をとった。

(評点) 1. しっとり感がない。

3. どちらともいえない。

5. しっとり感がある。

【0038】〔リーナッツ洗浄力の評価〕日本薬局方に規定された大豆油と牛脂各10gを60mlのクロロホルムに溶解したのち、オイルレッド0.1gを加えてよく混合し、汚垢溶液を調製する。この溶液にガラスプレ*

*ートを浸して汚染し、25℃の温度で30分以上風乾してクロロホルムを除去し、汚垢片を作成する(汚垢量20~23mg/枚)。この汚垢片6枚を25℃、700mlの0.15重量%の洗浄剤液中で250rpmの回転速度で3分間かき混ぜて洗浄したのち、風乾して重量を測定し、洗浄後の油除去率を下記の数1により算出して洗浄力とした。

【数1】

$$\text{洗浄力 (\%)} = \left(1 - \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0}\right) \times 100$$

W₀ : ガラスプレートの重量

W₁ : 汚染後のガラスプレートの重量

W₂ : 洗浄風乾後のガラスプレートの重量

【0039】表3からわかるように、アニオン界面活性剤と両性界面活性剤を併用することにより、すすぎ時の※

※なめらかさが向上するばかりか、しっとり感が発現することがわかる。

【0040】

【表3】

15

16

実 施 例	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
比 較 例													
4-ジアニジノブチルジカナンアミド・グリコール酸塩	5	5			3	2	5		5	3		2	7 8
2-ジアニジノエチルヘキサデカナミド・硫酸塩			5	5	2	3		4					
グアニジン誘導体 (A)										2			
グアニジン誘導体 (B)											5	3	
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム													5 6
C ₁₁ AES-Na (p=3)	20	20											
C ₁₄ α-オレフィンスルホン酸Na				20	20								
C ₁₄ アルカンスルホン酸Na						20	20	20			20		20 20
C ₁₃ アルキルフォスファート-2TEA									20	20			
C ₁₃ アミドプロピルベタイン	15		15		15			15	15			15	15
C ₁₄ アルキルベタイン		15		15		15				15	15		16

エタノール $\xrightarrow{\quad\quad\quad} 10$

ラウリン酸ジエタノールアミド $\xrightarrow{\quad\quad\quad} 5$

安息香酸Na $\xrightarrow{\quad\quad\quad} 5$

香 料 $\xrightarrow{\quad\quad\quad} 0.4$

水 $\xrightarrow{\quad\quad\quad} \beta$ トランス

ぬるつきのなさ $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$

すすぎ時のなめらかさ $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$

しつとり感 $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$

リーナッツ洗淨力 $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$

【0041】実施例27～36、比較例9、10

さらに表4に示すシャンプー組成物を調整し、すすぎ時の毛髪のなめらかさを評価し、結果を併記する。尚、表4中、シャンプー組成物のグアニジン誘導体 (A)、(B) は、表1中に記載したグアニジン誘導体 (A)、(B) と同じ成分である。

〔すすぎ時の毛髪のなめらかさ〕頭髪を左右に二分し、それぞれ3gの標準試料と表4に示した組成の試料溶液を施して泡立てた後、温水ですすぐ際の毛髪のなめらかさを10名のテスターにより以下の基準で評価判定した。

◎：標準シャンプーよりなめらかさが優れる

*

*○：標準シャンプーよりなめらかさがやや優れる

△：標準シャンプーとなめらかさが同等

×：標準シャンプーよりなめらかさが劣る

なお標準シャンプーとしてはポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (p: 3) を10%、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミドを3%、硫酸ナトリウムを1%、水残部の組成のものをを用いた。

【0042】表4から判るように本発明の効果は、手肌のみならず毛髪に於ても十分認められることが判る。

【0043】

【表4】

17

18

実施例	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
比較例											9	10
4-グアニジノブチルデカンアミド・グリコール酸塩	3		3		3			2				
2-グアニジノエチルヘキサデカナミド・塩酸塩		3		3		3	3		1			
グアニジン誘導体 (A)								2				
グアニジン誘導体 (B)									2	3		
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム											3	3
C ₁₃ AES-Na (p=3)	15			15							15	
C ₁₄ α-オレフィンスルホン酸Na		15			20				15			15
C ₁₄ アルカンスルホン酸Na			15					15				
C ₁₂ アルキルフォスフェート-2TEA							15			15		
C ₁₂ アミドプロピルベタイン	10	10				15	10	10				10
C ₁₄ アルキルベタイン			10	10					10	10	10	
エタノール							10					
安息香酸Na							5					
尿素							3					
香料							0.6					
水							バランス					
すすぎ時の毛髪のみめらかさ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△

【0044】実施例37～47、比較例11、12

表5に示すノニオン界面活性剤を追加した液体洗剤組成物を調整し、その被膜形成性を評価し、結果を併記する。尚、表5中、液体洗剤組成物のグアニジン誘導体 (A)、(B)は、表1中に記載したグアニジン誘導体 (A)、(B)と同じ成分である。被膜形成性については、下記の方法にて評価した。

〔被膜形成性の評価法〕液体洗剤組成物15gを20ml容ビーカーに採取し、25℃-65%RHの恒温室に24時間放置した時の液表面を観察し、下記基準により評価した。

*

* A : 表面に被膜が認められない

B : 表面に一部被膜が認められる

C : 表面に全体的に被膜が認められる

商品価値上は、B以上が良好と言える。

40 【0045】表5から判るように、本発明の洗剤組成物においてノニオン界面活性剤を追加的に加えることにより被膜形成の防止効果が発現、向上することがわかる。

【0046】

【表5】

実施例	比較例	19										20									
		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	11	12						
4-ジアミノプロピルジカチオンアミド・クリオール酸塩		5		2	2	3	3			5		2	2								
2-ジアミノエチルヘキサデカナミド・塩酸塩			5	3	3	2		3			5	3	3								
グアニジン誘導体 (A)							2		5												
グアニジン誘導体 (B)								2													
塩化スチアグリルトリメチルアンモニウム														5	5						
C ₁₂ ABS-Na (p=3)		20		25			20			20		25		20	20						
C ₁₂ アルカンサルホン酸Na			20					20			20										
C ₁₂ アルキルフォスフェート-2TEA						20															
C ₁₂ アミドプロピルベタイン		15			25		15		15	15				15	15						
C ₁₂ アルキルベタイン			15					15			15		25								
POE (12) ラウリン酸エチル		10	10	10	10	10	10	10	10	10	-	-	-	10	-						
エタノール							10														
ラウリン酸ジエタノールアミド							5														
安息香酸Na							5														
香料							0.4														
水							バランス														
被膜形成防止効果		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C	C						

【0047】実施例49～60、比較例13、14

表6に示す液体洗浄剤組成物を調整し、泡が一定量たつまでの時間を評価し、結果を併記する。尚、表6中、液体洗浄剤組成物のグアニジン誘導体 (A)、(B) は、表1中に記載したグアニジン誘導体 (A)、(B) と同じ成分である。起泡時間の測定については、下記の方法にて評価した。

〔起泡時間の測定〕市販のスポンジを、まず1回水中にて手でにぎりつぶす／戻す行為を行い、スポンジに水を含ませる。次に表6に示した組成物を水にて10倍希釈したものをスポンジのA面に3cm間隔で各0.5gずつ

*つ、線状に塗布する。このスポンジを手にて1秒に1回の割合でにぎりつぶす／戻す行為をくり返し、スポンジのA面全体にまんべんなく泡が発生するまでのにぎりつぶす／戻す回数を、にぎりつぶす／戻す行為を1回として計る。

【0048】表6から判るように、本発明の洗浄剤組成物においてアミノキシド誘導体を追加的に加えることにより起泡時間の短縮効果が発現、向上することがわかる。

【0049】

【表6】

21

22

実 施 例	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	13	14
比 較 例														
4-グアニジンプロピルチルデカカンアミド・グリコール酸塩		5	3	3	2		2			5	3	3		
2-グアニジノエチルオクタデカナミド・塩酸塩	5		2	2	3	3			5		2	2		
グアニジン誘導体 (A)						2		5						
グアニジン誘導体 (B)							3							
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム													5	5
C ₁₂ AES-Na (p=3)		20		25						20		25		
C ₁₂ アルカンスルホン酸Na	20					20		20	20				20	20
C ₁₂ アルキルオキシフェート-2TEA					20		20							
C ₁₂ アミドプロピルベタイン		15	25		15		15			15	25			
C ₁₂ アルキルベタイン	15					15		15	15				15	15
ラウリルジメチルアミンオキシド	5	5	6	6	6	6	6	5	5	—	—	—	—	5
エタノール										10				
フウリン酸ジエタノールアミド										5				
安息香酸Na										5				
香 料										0.4				
水										バランス				
発泡時間 (回)	3	3	5	5	3	3	3	3	3	10	13	13	X 全面に 発泡す	X 全面に 発泡す

【0050】実施例61~72、比較例15、16

表8に示す高分子ラテックスを追加した液体洗浄剤組成物を調整し、木綿肌シャツの洗浄後のすすぎの泡切れ性を評価し、結果を併記する。尚、表8中、液体洗浄剤組成物のグアニジン誘導体 (A)、(B)は、表1中に記載したグアニジン誘導体 (A)、(B)と同じ成分である。すすぎの泡切れ性については、下記の方法にて評価した。

〔泡切れ性の評価〕後記表7の汚垢成分を含む有機汚垢*

表7：有機汚垢組成

汚垢成分
オレイン酸

*の10%ベンゼン溶液を、対繊維重量で0.1%となるよう木綿肌シャツに均一に付け、風乾後次のようにして評価を行った。洗濯機の中で表8記載の洗浄剤組成物0.14%水道水溶液を調製した。被洗布として上記の汚垢つき木綿肌シャツを用意し、浴比1:30で15℃において通常の操作にしたがって洗濯し、被洗布を1分間脱水後、洗浄剤組成物を含まない水ですすぎを行い泡がなくなるまでの所用時間を測定した。

〔表7〕

汚垢組成 (%)
40.6

トリオレイン	22.4
コレステロールオレート	17.5
流動パラフィン	3.6
スクワレン	3.6
コレステロール	2.3
ゼラチン	10.0

【0051】表8から判るように、本発明の洗浄剤組成物において高分子ラテックスを追加的に加えることにより、泡切れ性が向上することがわかる。

*

*【0052】
【表8】

実 施 例	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	15	16
4-グアニジノブチルデカンアミド・グリニール酸塩	2	3	5		2		3		2	3	5			
2-グアニジノエチルヘキサデカナナミド・塩酸塩	3	2		5	3			2	3	2		5		
グアニジン誘導体 (A)								3						
グアニジン誘導体 (B)						5	2							
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム													5	5
C ₁₂ AES-Na (p=3)	10	15	13				10		10	15	13		13	13
C ₁₄ Alカンズルホン酸Na	10	5	12			10			10	5	12		12	12
C ₁₂ Alキルフォスフェート-2IEA					10			10						
C ₁₂ アミドプロピルベタイン	5	10		10	5	5	10	10	5	10		10	10	10
C ₁₄ アルキルベタイン	10	5		15	10	10	5	5	10	5		15	5	5
ポリアクリル酸系ラテックス (平均粒径)	6	6	6	6	6	6	6	6	-	-	-	-	6	-
エタノール	10													
ラウリン酸ジエタノールアミド	5													
安息香酸Na	5													
香 料	0.4													
水	バウンス													
泡切れ性 (所用時間)	12	12	12	12	12	12	12	12	16	16	16	16	22	25

【0053】

【発明の効果】本発明の洗浄剤組成物は、前記したように、アニオン性官能基を有する界面活性剤と、前記一般式(I)で示される分子内にアミド基を有するグアニジン誘導体及びそれらの塩の1種又は2種以上を有効成分※50

※としたことにより、手肌や毛髪に対するマイルド性、起泡力、すすぎ時のなめらかさ等が極めて優れたものである。また前記界面活性剤としてアニオン性界面活性剤と両性界面活性剤とを併用することにより、すすぎ時のなめらかさが向上し、しかもしっとり感が発現する。更

25

に、本発明の洗浄剤組成物において、ノニオン界面活性剤を追加的に加えることにより、被膜形成防止効果が、またアミノキシド誘導体を追加的に加えることによ

26

り、起泡時間の短縮効果が、また平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の高分子ラテックスを追加的に加えることにより、泡切れ性が、それぞれ発現、向上する。

PTO 04-2972

CY=JA DATE=19941129 KIND=A
PN=06-330090

DETERGENT COMPOSITION
[Senjozai Soseibutsu]

Joji Mitamura, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D. C. May 2004

Translated by: FLS, Inc.

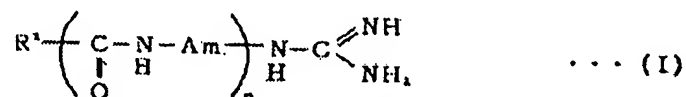
PUBLICATION COUNTRY	(19): JP
DOCUMENT NUMBER	(11): 06330090
DOCUMENT KIND	(12): A
	(13): PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43): 19941129
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 05141484
APPLICATION DATE	(22): 19930520
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): C11D 3/32; A61K 7/075, 7/50
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTORS	(72): MITAMURA, JOJI; ONUMA, KATSUNORI
APPLICANT	(71): LION CORPORATION
TITLE	(54): DETERGENT COMPOSITION
FOREIGN TITLE	[54A]: Senjozai Soseibutsu

[Claims]

12*

[Claim 1] A detergent composition that has, as the active ingredients, a surfactant having an anionic functional group, such as -COO⁻ group, -OSO₃⁻ group, -SO₃⁻ group, -PO₄²⁻ group, -PO₄⁻ group, etc., and one or more kinds of substances selected from guanidine derivatives that are represented by General Formula I below (Chem. 1) and that have an amide group in a molecule and the salts thereof.

[Chem. 1]



(wherein R¹ is a C₁₋₂₂ linear or branched alkyl group or alkenyl group; A, a C₁₋₁₀ linear or branched alkylene group or alkenylene group; m, 0 or 1; and n, an integer from 0 to 5, provided that, when n is 2 or larger, A's as well as m's may be different from one another.)

[Claim 2] The detergent composition stated in Claim 1, wherein the aforesaid surfactant is an anionic surfactant.

[Claim 3] The detergent composition stated in Claim 1, wherein the aforesaid surfactant is an amphoteric surfactant.

[Claim 4] The detergent composition stated in Claim 1, wherein the surfactants stated in Claims 2 and 3 are used in combination.

[Claim 5] The detergent composition stated in Claim 1, 2, 3, or 4, wherein a nonionic surfactant represented by General Formula II below (Chem. 2) is additionally incorporated in a quantity of 0.5 to 40% by weight.

* Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

[Chem. 2]



(wherein R^2 is a C_{6-22} linear or branched alkyl group or alkenyl group; R^3 , a C_{2-4} alkylene group; R^4 , a C_{1-4} alkyl group; and p , an integer from 5 to 20, indicating the average number of moles of the added OR^3 .)

[Claim 6] The detergent composition stated in Claim 1, 2, 3, or 4, wherein an alkylamine oxide derivative is additionally incorporated in a quantity of 0.1 to 10% by weight.

[Claim 7] The detergent composition stated in Claim 1, 2, 3, or 4, wherein a polymer latex having an average particle size of 0.5 μm or smaller is additionally incorporated in a quantity of 0.01 to 10% by weight.

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Industrial Field of Application]

The present invention pertains to a detergent composition that readily forms a cation-anion complex in the detergent composition, thereby rendering itself highly mild to the skin and hair.

[0002] [Prior Art]

The detergency of kitchen cleaners and household cleaners is considered important. However, kitchen cleaners and household cleaners inevitably make contact with the skin, etc., during washing, and, accordingly, attempts have been made to develop detergents that have excellent detergency and that are gentle to the skin. Since there has

been an increase in the number of allergic people in recent years, skin cleaners, such as body shampoos, etc., are desired to have a high level of mildness. From the standpoint of preventing hair damage caused by hair-care products, it is no exaggeration to say that the consumers also consider the mildness of hair cleaners as a prerequisite.

[0003] In this situation, various novel active agents, such as sugar derivatives, etc., have been studied and developed. Meanwhile, it has been reported that, a combined use of an anionic or amphoteric surfactant and a cationic surfactant to form the complex improves the adsorption of the resulting product to the hair and skin and also brings out a conditioning effect, and, accordingly, it has been known that, without relying on new surfactants, detergents can be made substantially milder with the use of conventional surfactants. Attempts have been made to incorporate cationic surfactants in detergents to form this complex, and this incorporation has been found to yield the effect of making the resulting detergents milder. However, this complex is not formed enough, and the resulting effect is not satisfactory. Furthermore, because a cationic surfactant is present independently in a detergent composition, the detergency and lathering power of the composition tend to deteriorate, and, in extreme cases, the cationic surfactant separates from the composition.

[0004] This takes place because the cationic surfactant used for the formation of the complex is the quaternary ammonium type. More

specifically, in a quaternary ammonium salt, nitrogen atoms positively charged to induce an electrostatic attraction force, which functions as the complex-forming force, are covered with long or short-chain alkyl groups and alkenyl groups; consequently, the electrostatic attraction force generated between the nitrogen atoms and the anion portion of an anionic or amphoteric surfactant is weak and, in some cases, is not strong enough to form the complex.

[0005] [Problems that the Invention Intends to Solve]

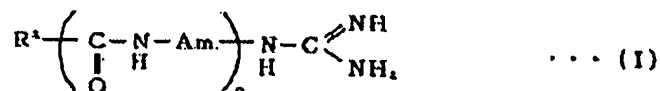
The present invention was achieved in view of the aforesaid situation, and it intends to provide a detergent composition that readily forms a cation-anion complex in the detergent composition, thereby rendering itself highly mild to the skin and hair.

[0006] [Means of Solving the Problems]

The present invention provides a detergent composition that has, as the active ingredients, a surfactant having an anionic functional group, such as -COO^- group, -OSO_3^- group, -SO_3^- group, -PO_4^{2-} group, -PO_4^- group, etc., and one or more kinds of substances selected from guanidine derivatives that are represented by General Formula I below (Chem. 1) and that have an amide group in a molecule and the salts thereof.

/3

[Chem. 1]



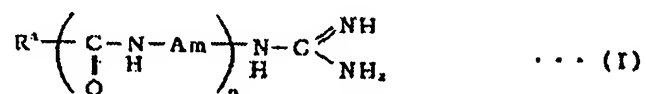
(wherein R^1 is a C_{1-22} linear or branched alkyl group or alkenyl group; A, a C_{1-10} linear or branched alkylene group or alkenylene group; m, 0

or 1; and n, an integer from 0 to 5, provided that, when n is 2 or larger, A's as well as m's may be different from one another.)

[0007] In order to attain the aforesaid objective, the present inventors researched extensively and, as a result, learned that the complex is readily formed by incorporating one or more kinds of substances selected from guanidine derivatives that are represented by General Formula I below (Chem. 1) and that have an amide group in a molecule and the salts thereof into a detergent composition; consequently, the resulting detergent composition exhibits an excellent conditioning property and mildness to the skin and hair. More specifically, the inventors learned that a mono-N-substituted guanidine derivative has a guanidine group, that is, a strongly basic group, in its molecule, and, because this group has a strong electrostatic attraction force and hydrogen-bonding capacity that can form strong twin ions with resonance-type monovalent anionic ion species, such as a carboxylic group, sulfonic group, etc., the aforesaid cation-anion complex can be formed extremely well. They also learned that, by introducing an amide group into the substituent of this mono-N-substituted guanidine derivative, the affinity of the formed complex to water is improved, thereby preventing the complex from precipitating and also thereby imparting a smooth feel of use to the resulting product. Based on these findings, the present invention was achieved.

[0008] The following explains the present invention in further detail. The detergent composition of the present invention has, as its active ingredients, a surfactant having an anionic functional group, such as -COO^- group, -OSO_3^- group, -SO_3^- group, -PO_4^{2-} group, -PO_4^- group, etc., and guanidine derivatives that are represented by General Formula I below (Chem. 1) and that have an amide group in a molecule and the salts thereof, and the effects of the present invention are reinforced by further incorporating nonionic surfactants, amine oxide derivatives, etc.

[Chem. 1]



[0009] Here, substituent R^1 in General Formula I is a C_{1-22} , preferably C_{11-19} , linear or branched alkyl or alkenyl group, some preferable examples of which include $\text{C}_{11}\text{H}_{23}-$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-$, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}-$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}-$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{CH}-$, $4\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_{15}\text{H}_{30}-$, etc. Group A is a C_{1-10} , preferably C_{2-6} , linear or branched alkylene or alkenylene group, some examples of which include a methylene group, ethylene group, propylene group, butylene group, pentylene group, hexylene group, isopropylene group, 2-pentenyl group, 2-ethyl butylene group, etc. m is 1 or 0, and n is an integer from 1 to 5.

[0010] The guanidine derivatives represented by General Formula I are usually incorporated into the composition in the form of a salt, and, in more concrete terms, they can be used in the form of an inorganic-acid salt, such as hydrochloride, etc., or an organic-acid

salt, such as glycolate, acetate, citrate, acidic amino-acid salt, etc. However, from the standpoint of, for example, solubility in water, hydrochloride in the case of using an inorganic-acid salt and glycolate in the case of using an organic-acid salt are preferably employed.

[0011] In this case, the guanidine derivatives represented by General Formula I and the salts thereof may be incorporated singly or in combination of two or more kinds. Their incorporated quantity is not specifically limited, but it is preferable to set it to 0.05 to 10%, better yet, 0.7 to 5%, by weight (hereinafter "%" indicates "% by weight") of the entire composition, and it is desirable that this quantity not exceed 30% of the incorporated quantity of the surfactant having an anionic functional group, such as -COO^- group, -OSO_3^- group, -SO_3^- group, -PO_4^{2-} group, -PO_4^- group, etc.

[0012] If the quantity is less than 0.05%, the quantity of the formed complex is too little, and a satisfactory level of mildness cannot be obtained. On the other hand, if the quantity exceeds 10% of the entire composition or 30% of the incorporated quantity of the surfactant having an anionic functional group, such as -COO^- group, -OSO_3^- group, -SO_3^- group, -PO_4^{2-} group, -PO_4^- group, etc., the lathering property and detergency of the resulting composition may deteriorate.

[0013] Anionic surfactants and amphoteric surfactants are used as the surfactant having an anionic functional group, such as -COO^- group, -OSO_3^- group, -SO_3^- group, -PO_4^{2-} group, -PO_4^- group, etc. Some concrete

examples of the anionic surfactants include, but are not limited to, the following.

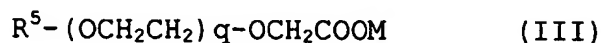
(1) Carboxylate-type anionic surfactants

* C₁₀₋₁₈ fatty acid salt

* Monoalkyl ester salt of succinic acid having a C₃₋₁₅ ester moiety

[0014] Ether carboxylates represented by General Formula III below (Chem. 3):

[Chem. 3]



(wherein R⁵ indicates a C₈₋₂₂ alkyl or alkenyl group; q, 1 to 20; and /4 M, a counter ion and either an ammonium ion, alkanol amine ion, lower alkyl amine ion, positive ion of a basic amino acid, sodium, potassium, alkaline earth metal, or hydrogen atom. The same applies to the following, and, when there are two or more M's, they are independent of one another.)

[0015] Acylamino acid salts represented by General Formula IV below (Chem. 4):

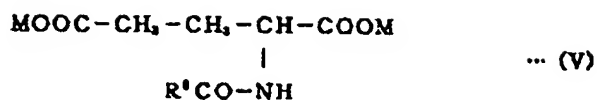
[Chem. 4]



(wherein R⁶ indicates a C₈₋₁₈ alkyl or alkenyl group; R', a hydrogen atom or methyl group; r: 1 to 3; and M, a counter ion.)

[0016] N-acylglutamic acids represented by General Formula V below (Chem. 5) or the derivatives thereof:

[Chem. 5]



(wherein R^8 indicates a non-aromatic hydrocarbon group having 9 to 17 carbon atoms on average)

[0017] Acylated peptides represented by General Formula VI (Chem. 6):



(wherein R^9 indicates a C_{6-24} non-aromatic hydrocarbon group; R^{10} and R^{11} indicate the alkyl groups of various types of amino acids that form collagen proteins; and s indicates an integer from 1 to 30.)

[0018] (2) Sulfate-type anionic surfactants

- * C_{10-18} alkylsulfates
- * Polyethylene oxide alkyl (or alkenyl) sulfates (the average number of moles of the added ethylene oxide $p=2-7$) whose alkyl (or alkenyl) groups have 10 to 18 carbon atoms

[0019] (3) Sulfonate-type anionic surfactants

- * C_{10-18} alkane sulfonates
- * C_{10-18} olefin sulfonates
- * Alkylbenzene sulfonates having C_{8-18} alkyl groups
- * Sulfonates of fatty-acid lower alkyl esters having C_{8-20} fatty-acid residues (lower alkyl ester salts of α -sulfo fatty acid)

[0020] (4) Phosphate-type anionic surfactants

- * C_{10-18} mono or dialkylphosphoric acid salts or half-neutralized products thereof

* Polyethylene oxide C₁₀₋₁₈ mono or dialkyl (or alkenyl) phosphates or half-neutralized products thereof (the average number of moles of the added ethylene oxide p=2-7)

[0021] As these salts, alkali metal salts, alkaline earth metal salts, ammonium salts, alkanol amines, basic amino-acid salts, etc., are used. In addition to the above, acyl methyl taurates, N-acyl-N-methyl- β -alaninate, etc., may also be used. These anionic surfactants may be used singly or in combination of two or more kinds. The quantity to be incorporated is 1 to 40%, preferably 5 to 25%.

[0022] Some examples of the amphoteric surfactants include imidazoline-based amphoteric surfactants, alkylbetaine-based amphoteric surfactants, sulfobetaine-based amphoteric surfactants, aminocarboxylate-based amphoteric surfactants, amide betaine-based amphoteric surfactants, etc. According to the present invention, these amphoteric surfactants may be used singly or in combination of two or more kinds. The quantity to be incorporated is selected appropriately and usually in the range of 1 to 40%, preferably 5 to 25%, of the entire composition.

[0023] As the ingredients additionally used to reinforce the effects of the present invention, nonionic surfactants, amine oxide derivatives, and polymer latexes are used. As the nonionic surfactants, polyalkylene oxide derivatives represented by General Formula II below (Chem. 2) are used.

[Chem. 2]



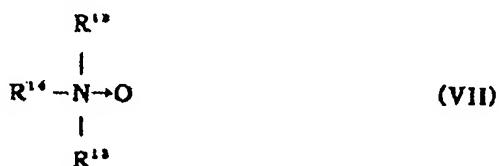
(wherein R^2 indicates a C_{6-22} linear or branched alkyl or alkenyl group; R^3 , a C_{2-4} alkylene group; R^4 , a C_{1-4} alkyl group; and p , an integer from 5 to 20, indicating the average number of moles of the added OR^3 .)

/5

[0024] Their concrete examples include polyethylene oxide ($p=12$) methyl laurate, polypropylene oxide ($p=15$) methyl laurate, polyethylene oxide ($p=20$) ethyl myristate, polyethylene oxide ($p=20$) methyl behenate, polypropylene oxide ($p=12$) butyl myristate, polypropylene oxide ($p=7$) methyl stearate, polyethylene oxide ($p=7$) isopropyl laurate, etc.

[0025] Preferably used as the amine oxide derivatives are those represented by General Formula VII below (Chem. 7).

[Chem. 7]



(wherein R^{12} and R^{13} each indicate a C_{1-5} linear or branched alkyl or hydroxyalkyl group, and R^{14} indicates a C_{8-20} linear or branched alkyl or alkenyl group.)

The amine oxide derivatives are incorporated into the detergent composition in a quantity of 0.1 to 10%, preferably 2.0 to 5.5%.

[0026] The polymer latexes here are polymers whose starting materials are, for example, ethylenic unsaturated monomers, such as

ethylene, propylene, butene, etc.; aromatic vinyl monomers, such as styrene, α -methylstyrene, vinyl toluene, etc.; vinyl ester monomers, such as vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl versatate, etc.; vinyl cyanide monomers, such as acrylonitrile, methacrylonitrile, etc.; and acrylic acid-based monomers, such as acrylic acid, methyl acrylate, ethyl methacrylate, etc. These monomers may be used singly or in combination of two or more kinds. If the average particle size of the polymer latex exceeds 0.5 μm , the stability of the resulting detergent composition system deteriorates; accordingly, the average particle size is preferably 0.5 μm or smaller, better yet, 0.2 μm or smaller, and the quantity to be incorporated is 0.01 to 10%, preferably 0.1 to 5%.

[0027] In addition to the aforesaid surfactants, the detergent composition of the present invention may also incorporate nonionic surfactants and cationic surfactants, as necessary, and it may also incorporate one or more kinds of conventionally used ingredients—for example, foaming agents, such as alkanol amide, etc.; emulsifiers, such as higher fatty acid glycol esters, polymer emulsions, etc.; silicon derivatives, such as dimethyl silicon, amino-modified silicon, etc.; hydrotropes, such as ethyl alcohol, propylene glycol, polyethylene glycol, glycerin, etc.; emollients, such as oils and fats, higher alcohol esters, laurine derivatives, protein derivatives, squalane, cationized cellulose, etc.; thickeners, such as cellulose

derivatives, PVA, carbopol, PVP, common salt, etc.; preservatives, such as benzoic acid, benzoic acid esters, sorbic acid, etc.; metal-sequestering agents, such as EDTA, NTA, citric acid, etc.; pH regulators, such as sodium phosphate, etc.; ultraviolet absorbents; anti-dandruff agents; pigments; fragrances; antioxidants; animal/plant extracts; iridescence-imparting agents; etc. Their quantities to be incorporated are not limited in any specific way, and conventionally used quantities are acceptable here. The detergent composition of the present invention can be formulated in appropriate forms, such as a cream, liquid, foams, etc., from the aforesaid ingredients according to conventional methods.

[0028] Because the detergent composition of the present invention contains an anionic-cationic complex, when the detergent composition is used to wash hands or hair or to wash dishes, this complex forms a barrier-like film over the skin or hair, thereby preventing what is called "roughness," which is brought about by the direct action of the cleaning components on the skin or hair. This effect can be felt as the smoothness, the absence of sliminess, etc., during rinsing.

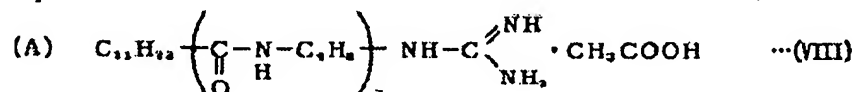
[0029] [Working Examples]

The following explains the present invention in concrete terms, referring to working examples. The quantity of each constituent incorporated into the detergent compositions in the tables is in terms of parts by weight.

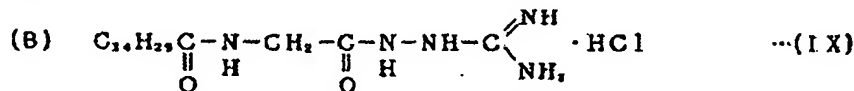
Working Examples 1 through 7 and Comparative Examples 1 through 3

Liquid detergent compositions having the compositions shown in Table 1 were formulated, and mildness and lathering power were evaluated according to the following method, the results of which are also shown in Table 1. In Table 1, guanidine derivatives A and B of the liquid detergent compositions were each a type of guanidine derivative represented by General Formula I presented before and had the following structural formulas VIII (Chem. 8) and IX (Chem. 9), respectively.

[Chem. 8]



[Chem. 9]



[0030] [Evaluation of mildness] Hands were immersed in a 5% aqueous solution of a composition, and the degree of mildness (absence of sliminess felt on the skin) was evaluated organoleptically according to the following criteria.

/6

(Evaluation Scores)

1: Extremely slimy

3: Slimy

5: No sliminess

[0031] [Evaluation of lathering power]

An aqueous solution containing 0.15% of a composition was prepared, and 3 liters of it was placed in a vat that was 30 cm in

diameter and 12 cm deep. After a sponge containing air was squeezed repeatedly ten times in the aforesaid solution that was set to 25 °C, thereby forming suds, dishes to each of which was applied 0.5 g butter were washed by rubbing them with the sponge, ten times for the front side and five times for the reverse side. The number of dishes that could be washed in this condition until the height of the suds became 3 mm was used to indicate the lathering power.

[0032] As is evident from Table 1, when a conventional quaternary salt is used or when the guanidine derivatives are not incorporated, the effect of preventing sliminess, in other words, the mildness-imparting effect, is not sufficiently expressed. In addition, a composition in which the guanidine derivatives are incorporated in a quantity of less than 0.05% or in a quantity that exceeds 30% of the anionic surfactant does not yield the effects of the present invention.

[0033] [Table 1]

試 験 例 (a)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
4-グアニジンブチルアミド・グリコール酸塩 (b)	5	3	3														
2-グアニジノエチルオクタデカンアミド・塩酸塩 (d)		2	2	5			2										
グアニジン誘導体 (A) (e)						5	2	3									
ステアerylトリメチルアンモニウム塩 (f)																	
ステアerylトリメチルアンモニウム塩 (f)																	
C ₁₂ 脂肪酸メチルβ-アラニンNa *1 (g)	26																
C ₁₂ 脂肪酸-Na (p=3) *1		25															25
C ₁₂ -SFA-Na *2			25														
C ₁₂ -SFA-Na *2				25													
C ₁₂ アルキルアミン-2TEA (h)																	
グリセリン (i)																	
エタノール (j)																	
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド (k)																	
安息香酸Na (l)																	
香料 (m)																	
水 (n)																	
ぬるま湯 (o)																	
起泡力 (総) (p)	16	15	16	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	17

Key: a) working examples; b) comparative examples; c) 4-guanidinobutyl dodecane amide glycolate; d) 2-guanidinoethyl octadecanamide hydrochloride; e) guanidine derivative; f) stearyl trimethyl ammonium chloride; g) C₁₂ fatty acid methyl β-alanine Na *1; h) C₁₂ alkylphosphate-2TEA; i) glycerin; j) ethanol; k) coconut oil fatty acid diethanol amide; l) sodium benzoate; m) fragrance; n) water; o) absence of sliminess; p) lathering power (number of plates); q) balance; r) separation took place after the composition was left standing for 3 days.

*1 : Sodium N-methyl-N-lauryl-β-alanine

*2 : Polyoxyethylene (p=3) sodium lauryl sulfate

*3 : Sodium α-sulfo fatty acid methyl ester whose fatty acid residues have 12 carbon atoms

*4 : Sodium α -sulfo fatty acid methyl ester whose fatty acid residues have 10 carbon atoms

[0034] Working Examples 8 through 14 and Comparative Examples 4 through 6

Liquid detergent compositions having the compositions shown in Table 2 were formulated, and their smoothness felt during rinsing and lathering power were evaluated according to the following methods, the results of which are also shown in Table 2. Guanidine derivatives A /7 and B of the liquid detergent compositions in Table 2 were the same guanidine derivatives A and B in Table 1.

[Evaluation of smoothness felt during rinsing]

After hands were immersed in a 5% aqueous solution of a composition for 5 minutes, the hands were rinsed under running water. The smoothness felt at this point was evaluated organoleptically according to the following criteria. The evaluation scores shown in the table are the averages of the scores given by five evaluators.

1. No smoothness was felt
3. Could not tell if smooth or not
5. Smooth
7. Very smooth

[0035] As is evident from Table 2, when a conventional quaternary salt is used or when the guanidine derivatives are not incorporated, the rinsing smoothness is not sufficient. In addition, a composition in which the guanidine derivatives are incorporated in a quantity of

less than 1% or in a quantity that exceeds 30% of the amphoteric surfactant does not yield the effects of the present invention.

[0036] [Table 2]

実 例 (a)	8	9	10	11	12	13	14	4	5	6
比 較 例 (b)										
4-グアニドブチルアミド・グリコール酸塩(c)	5	2	3			2				
2-グアニドエチルテトラデカンアミド・塩酸塩(d)		3	2	5			3			
グアニジン誘導体 (A) (e)					5		2			
グアニジン誘導体 (B) (e)						3				
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (f)								5	1	6
C ₁₃ アミドプロピルベタイン塩(g)	2	6			2	5	2	5	5	2
C ₁₄ アルキルベタイン塩(h)		2	5							
C ₁₁ イミダゾリニウムベタイン塩(i)			2	5						
C ₁₃ ジアミノエチルグリシン-Na塩(j)				2	5		2	5		
エタノール(k)					1	0				
ラウリン酸ジエタノールアミド(l)					1	0				
安息香酸Na (m)					8					
香 料 (n)					0.4					
水 (o)					バランズ(E)					
すすぎ時のなめらかさ(p)	5	5	5	5	5	5	5	3	1	1
泡盛力(q)	1	2	1	2	1	2	1	2	5	8

Key: a) working examples; b) comparative examples; c) 4-guanidinobutyl dodecane amide glycolate; d) 2-guanidinoethyl tetradecanamide hydrochloride; e) guanidine derivative; f) stearyl trimethyl ammonium chloride; g) C₁₃ amide propyl betaine; h) C₁₄ alkylbetaine; i) C₁₁ imidazolinium betaine; j) C₁₃ diaminoethyl glycine-Na; k) ethanol; l) lauric acid diethanol amide; m) sodium benzoate; n) fragrance; o) water; p) rinsing smoothness; q) lathering power; r) balance.

*5 : Lauric acid amide propyl dimethylbetaine

*6 : Lauryl dimethylbetaine

*7 : Lauric acid imidazolinium betaine

*8 : Sodium lauryl diaminoethyl glycine

[0037] Working Examples 15 through 26 and Comparative Examples 7 and 8

Liquid detergent compositions having the compositions shown in Table 3 were formulated, and the smoothness, absence of sliminess, and moistness felt during rinsing and Reanut [as transliterated] detergency were evaluated, the results of which are also shown in Table 3. Guanidine derivatives A and B of the liquid detergent compositions in Table 3 were the same guanidine derivatives A and B in Table 1. Moistness and Reanut detergency were evaluated according to the following methods.

[Evaluation of moistness]

After hands were immersed in a 5% aqueous solution of a composition, the hands were rinsed under running water and dried with a towel, at which point the moistness was evaluated organoleptically /8 based on the following criteria. The evaluation scores were the averages of the scores given by five evaluators.

(Evaluation Scores)

1 No moistness

3 Could not tell if moist or not

5 Moist

[0038] [Reanut Detergency Evaluation]

After 10 g each of beef tallow and soybean oil specified by the Japanese Pharmacopoeia were dissolved in 60 mL of chloroform, 0.1 g of oil red was added to the solution and mixed well, thereby preparing a soiling solution. A glass plate was immersed in this solution and soiled, and it was air-dried at 25 °C for 30 minutes or longer to eliminate chloroform, thereby preparing a soiled piece (the amount of soil: 20 to 23 mg/piece). Six soiled pieces thus prepared were washed in 700 mL of a 25 °C, 0.15 wt% detergent solution by stirring the solution at a rotation speed of 250 rpm for 3 minutes and subsequently air-dried, after which the pieces were weighed. The oil elimination rate after the washing was calculated by Equation 1 below and used to express the detergency of the solution.

[Equation 1]

$$\text{Detergency (\%)} = [1 - (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0)] \times 100$$

W_0 : weight of the glass plates

W_1 : weight of the soiled glass plates

W_2 : weight of the washed and air-dried glass plates

[0039] As is evident from Table 3, a combined use of an anionic surfactant and amphoteric surfactant not only improves the smoothness felt during rinsing but also brings about moistness.

[0040] [Table 3]

真 類 例 (a)	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
比 較 例 (b)													
4-グアニジンブチルヘキサカンアミド・ グリコール酸塩 (c)	5	5			3	2	5		6	3		2	7 8
2-グアニジノエチルヘキサデカナミド・ 塩酸塩 (d)			5	5	2	3		4					
グアニジン誘導体 (A) (e)										2			
グアニジン誘導体 (B) (e)											5	3	
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム塩 (f)													
C ₁₈ AEB-Na (p=8)	20	20											5 5
C ₁₄ α-オレフィンスルホン酸Na (g)				20	30								
C ₁₄ アルカンスルホン酸Na (h)						20	20	20				20	20 20
C ₁₂ アルキルホスファート-2TEA (i)									20	20			
C ₁₂ アミドプロピルベタイン (j)	15	15	15	15	15			16	16			16 16	
C ₁₄ アルキルベタイン (k)		15	15	15		15				15	16		16
エタノール (l)													
ラウリン酸ジエタノールアミド (m)													
安息香酸Na (n)													
香 料 (o)													
水 (p)													
ぬるま湯 (q)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3 3
すすき湯のなめらかさ (r)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	3 3
しっとり感 (s)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1 1
リーナツツ潤滑力 (t)	80	60	60	60	60	60	50	50	60	60	60	20	20

Key: a) working examples; b) comparative examples; c) 4-guanidinobutyl dodecane amide glycolate; d) 2-guanidinoethyl hexadecanamide hydrochloride; e) guanidine derivative; f) stearyl trimethyl ammonium chloride; g) C₁₄ α-olefin sulfonate Na; h) C₁₄ alkane sulfonate Na; i) C₁₂ alkylphosphate-2TEA; j) C₁₂ amide propyl betaine; k) C₁₄ alkylbetaine; l) ethanol; m) lauric acid diethanol amide; n) sodium

benzoate; o) fragrance; p) water; q) absence of sliminess; r) rinsing smoothness; s) moistness; t) Reanut detergency; u) balance.

[0041] Working Examples 27 through 36 and Comparative Example 9 and 10

The shampoo compositions shown in Table 4 were formulated, and the smoothness of hair during rinsing was evaluated. The results are shown in the same table. Guanidine derivatives A and B of the shampoo compositions in Table 4 were the same guanidine derivatives A and B in Table 1.

[Smoothness of hair during rinsing]

Head hair was parted right and left in two parts, and 3 g of a reference test sample and 3 g of a test-sample solution of a composition shown in Table 4 were applied to the parted hair and lathered, after which the hair was rinsed with warm water, at which point the smoothness of the hair was evaluated and judged by 10 evaluators according to the following criteria.

- ⊙ : Superior to the smoothness of the reference shampoo
- : Somewhat better than the smoothness of the reference shampoo
- △ : Comparable to the smoothness of the reference shampoo
- X : Inferior to the smoothness of the reference shampoo

The reference shampoo used here was comprised of 10% sodium polyoxyethylene laurylether sulfate (p : 3), 3 % coconut oil fatty acid diethanol amide, and 1% sodium sulfate, the balance being water.

[0042] As is evident from Table 4, the effects of the present invention are brought about not only on the skin but also on hair.

[0043] [Table 4]

/10

実 施 例 (a)	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
比 較 例 (b)											9 10
4-グアニジノブチルトリメチルアンモニウム グリコール酸塩 (c)	3		3		3			2			
2-グアニジノエチルヘキサデカナミド 塩酸塩 (d)		3		3		3	3		1		
グアニジン誘導体 (A) (e)								2			
グアニジン誘導体 (B) (e)									2	3	
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (f)											3
C ₁₈ AB8-Na (p=3)	15			15						15	
C ₁₈ α-オレフィンスルホン酸Na (g)		15			20				15		15
C ₁₈ アルカンスルホン酸Na (h)			15					15			
C ₁₈ アルキルアミンフエート-2TEA (i)							15			15	
C ₁₈ アミドプロピルベタイン (j)	10	10				15	10	10			10
C ₁₈ アルキルベタイン (k)			10	10					10	10	10
エタノール (l)							10				
安息香酸Na (m)							5				
尿 素 (n)							3				
香 料 (o)							0.6				
水 (p)							バランズ (x)				
すすぎ時の毛髪のみぬらかさ (q)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△ △ △

Key: a) working examples; b) comparative examples; c) 4-guanidinobutyl dodecane amide glycolate; d) 2-guanidinoethyl hexadecanamide hydrochloride; e) guanidine derivative; f) stearyl trimethyl ammonium

chloride; g) C₁₄ α-olefin sulfonate Na; h) C₁₄ alkane sulfonate Na; i) C₁₂ alkylphosphate-2TEA; j) C₁₂ amide propyl betaine; k) C₁₄ alkylbetaine; l) ethanol; m) sodium benzoate; n) urea; o) fragrance; p) water; q) smoothness of hair during rinsing; r) balance.

[0044] Working Examples 37 through 47 and Comparative Examples 11 and 12

The liquid detergent compositions shown in Table 5, which additionally contained nonionic surfactants, were formulated, and their film-forming property was evaluated, the results of which are also shown in Table 5. Guanidine derivatives A and B of the liquid detergent compositions in Table 5 were the same guanidine derivatives A and B in Table 1. The film-forming property was evaluated according to the following method.

[Evaluation of the film-forming property]

In a 20 mL-capacity beaker was placed 15 g of a liquid detergent composition, and the beaker was left standing in a 25 °C-65% RH constant-temperature chamber for 24 hours, at which point the liquid surface was observed and evaluated according to the following criteria.

A : No film was observed on the surface

B : Film was observed at some part of the surface

C : Film was observed on the entire surface.

B or better is preferable for higher commercial value.

[0045] As is evident from Table 5, incorporating a nonionic surfactant additionally into the detergent composition of the present

invention can bring about and improve the effect of preventing film from forming.

[0046] [Table 5]

/11

実 施 例 (a)	87	88	89	40	41	42	43	44	45	46	47	48	11	12
比 較 例 (b)														
4-グアニジンブチルアミドグリコール酸塩 (c)	5		2	2	3	3			5		2	2		
2-グアニジノエチルヘキサデカンアミド・塩酸塩 (d)		5	3	3	2		3			5	3	3		
グアニジン誘導体 (A) (e)						2		5						
グアニジン誘導体 (B) (e)							2							
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム塩 (f)													6	6
C ₁₄ ABS-Na (g=8)	20		25			20			20		25		20	20
C ₁₄ アルカンサルホン酸Na (g)		20					20			20				
C ₁₂ アルキルホスファート-2TEA (h)					20			20						
C ₁₂ アミドプロピルベタイン (i)	15			25		15		15	15				15	15
C ₁₄ アルキルベタイン (j)		15					15			15		25		
POE (12) グリセリン酸エチル (k)	10	10	10	10	10	10	10	10	-	-	-	-	10	-
エタノール (l)							10							
グリセリン酸ジエチル (m)							5							
安息香酸Na (n)							5							
香料 (o)							0.4							
水 (p)							100							
薬液形成防止剤 (q)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	C	C

Key: a) working examples; b) comparative examples; c) 4-guanidinobutyl dodecane amide glycolate; d) 2-guanidinoethyl hexadecanamide hydrochloride; e) guanidine derivative; f) stearyl trimethyl ammonium chloride; g) C₁₄ alkane sulfonate Na; h) C₁₂ alkylphosphate-2TEA; i) C₁₂ amide propyl betaine; j) C₁₄ alkylbetaine; k) POE (12) ethyl laurate;

l) ethanol; m) lauric acid diethanol amide; n) sodium benzoate; o) fragrance; p) water; q) film-formation-preventing effect; r) balance.

[0047] Working Examples 49 through 60 and Comparative Examples 13 and 14

The liquid detergent compositions shown in Table 6 were prepared, and the time required to generate a given amount of suds was determined, the results of which are also shown in Table 6. Guanidine derivatives A and B of the liquid detergent compositions in Table 6 were the same guanidine derivatives A and B in Table 1. The foaming time was measured according to the following method.

[Determination of foaming time]

A commercially available sponge was squeezed and released by hand one time in water, thereby allowing the sponge to absorb water. Next, a 1:10 aqueous dilution of a composition shown in Table 6 was applied to Side A of the sponge in 3 cm intervals linearly, applying 0.5 g for each spot. This sponge was subjected to the action of squeezing/releasing repeatedly at a rate of one action per second, and the number of times the squeezing/releasing action was repeated until foam was generated uniformly on the entire Side A of the sponge was determined, counting the squeezing and releasing action as one action.

[0048] As is evident from Table 6, incorporating an amine oxide derivative additionally into the detergent composition of the present invention can bring about and improve the effect of shortening the foaming time.

Key: a) working examples; b) comparative examples; c) 4-guanidinobutyl dodecane amide glycolate; d) 2-guanidinoethyl octadecanamide hydrochloride; e) guanidine derivative; f) stearyl trimethyl ammonium chloride; g) C₁₄ alkane sulfonate Na; h) C₁₂ alkylphosphate-2TEA; i) C₁₂ amide propyl betaine; j) C₁₄ alkylbetaine; k) lauryl dimethylamine oxide; l) ethanol; m) lauric acid diethanol amide; n) sodium benzoate; o) fragrance; p) water; q) foaming time (frequency); r) balance; s) did not spread to the entire surface.

[0050] Working Examples 61 through 72 and Comparative Examples 15 and 16

The liquid detergent compositions shown in Table 8, into which a polymer latex was additionally incorporated, were prepared, and, after a cotton undershirt was washed with them, their suds-rinse-off property was evaluated, the results of which are also shown in Table 8. Guanidine derivatives A and B of the liquid detergent compositions in Table 8 were the same guanidine derivatives A and B in Table 1. The suds-rinse-off property was evaluated according to the following method.

[Evaluation of the suds-rinse-off property]

A 10% benzene solution of organic dirt containing the dirt components shown in Table 7 below was applied uniformly to cotton undershirts in a quantity of 0.1% based on the weight of the fiber and air-dried, after which the evaluation was carried out as follows. A 0.14% tap-water solution of a detergent composition shown in Table 8 was prepared in a washer. Using the aforesaid soiled cotton undershirts as the cloth to be washed, washing was carried out according to a usual process at a liquid-goods ratio of 1:30 at 15 °C, and the cloth was spun for one minute, after which the cloth was rinsed with water, which did not contain the detergent composition, and the time required to eliminate the suds completely was measured.

[Table 7]

Table 7: Organic dirt composition

Dirt component	Dirt composition (%)
Oleic acid	40.6
Triolein	22.4
Cholesterol oleate	17.5
Liquid paraffin	3.6
Squalene	3.6
Cholesterol	2.3
Gelatin	10.0

/13

[0051] As is evident from Table 8, incorporating a polymer latex additionally to the detergent composition of the present invention can improve the suds-rinse-off property.

[0052] [Table 8]

実 例 (a)	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	
比 較 例 (b)													15 16
4-グアニジンブチルアミド・ グリコール酸塩 (c)	3	3	5		2		8		2	3	5		
2-グアニジノエチルヘキサデカンアミド ・塩酸塩 (d)	3	3		5	3			2	3	2		6	
グアニジン誘導体 (A) (e)								3					
グアニジン誘導体 (B) (e)						5	2						
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム塩 (f)													6 6
C ₁₄ AES-Na (p=3)	10	15	13					10	10	15	18		18 18
C ₁₄ アルカンサルホン酸Na (g)	10	5	12			10		10	6	12			12 12
C ₁₂ アルキルアスファエート-2TEA (h)					10			10					
C ₁₂ アミドプロピルベタイン (i)	5	10		10	5	5	10	10	5	10		10	10 10
C ₁₄ アルキルベタイン (j)	10	5		16	10	10	5	5	10	5		16	6 6
ポリアクリル酸系ラテックス (平均粒径 (k))	6	6	6	6	6	6	6	6	-	-	-	-	6 -
エタノール (l)									10				
ラウリン酸ジエタノールアミド (m)									5				
安息香酸Na (n)									5				
香 料 (o)									0.4				
水 (p)									バランス (r)				
泡切れ性 (所用時間) (q)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	16	16	22	25

Key: a) working examples; b) comparative examples; c) 4-guanidinobutyl dodecane amide glycolate; d) 2-guanidinoethyl hexadecanamide hydrochloride; e) guanidine derivative; f) stearyl trimethyl ammonium chloride; g) C₁₄ alkane sulfonate Na; h) C₁₂ alkylphosphate-2TEA; i) C₁₂ amide propyl betaine; j) C₁₄ alkylbetaine; k) polyacrylic acid-based latex (average particle size); l) ethanol; m) lauric acid diethanol amide; n) sodium benzoate; o) fragrance; p) water; q) suds-rinse-off property (required time); r) balance.

[0053] [Effects of the Invention]

Because, as stated in the foregoing, the present invention has, as the main constituents, a surfactant having an anionic functional group and one or more kinds of substances selected from guanidine derivatives that are represented by General Formula I presented before and that have an amide group in a molecule and the salts thereof, the present invention has excellent mildness to the skin and hair, excellent lathering power, excellent rinsing smoothness, etc. The combined use of an anionic surfactant and amphoteric surfactant as the aforesaid surfactant improves the rinsing smoothness and also brings about moistness. Furthermore, incorporating a nonionic surfactant additionally into the detergent composition of the present invention can bring about and improve the effect of preventing film from /14 forming; incorporating an amine oxide derivative additionally can bring about and improve the effect of shortening the suds-generating time, and incorporating a polymer latex having an average particle size of 0.5 μm or smaller additionally can bring about and improve the suds-rinse-off property.